

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 1 月 29 日 (29.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/010439 A1

- (51) 国際特許分類: H01B 1/00, 5/00, C23C 28/04, C08L 101/00, C08K 9/02
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009010
- (22) 国際出願日: 2003 年 7 月 16 日 (16.07.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2002-214488 2002 年 7 月 23 日 (23.07.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大塚化学株式会社 (OTSUKA CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒540-0021 大阪府 大阪市 中央区大手通 3 丁目 2 番 2 7 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 晴山 幸哉 (HAREYAMA, Yukiya) [JP/JP]; 〒771-0193 徳島県 徳島市 川内町加賀須野 4 6 3 大塚化学株式会社 研究技術センター内 Tokushima (JP). 小川 傑稔 (OGAWA, Hidetoshi) [JP/JP]; 〒771-0193 徳島県 徳島市 川内町加賀須野 4 6 3 大塚化学株式会社 研究技術センター内 Tokushima (JP).
- (74) 代理人: 目次 誠, 外 (METSUGI, Makoto et al.); 〒540-0012 大阪府 大阪市 中央区谷町 1 丁目 6 番 5 号 西村ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ELECTROCONDUCTIVE COMPOUND IN FLAKE FORM AND ELECTROCONDUCTIVE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 導電性薄片状化合物及び導電性組成物

(57) Abstract: An electroconductive compound in a flake form, characterized in that it comprises a titanium oxide which has an average long diameter of 1 to 100  $\mu\text{m}$  and an average thickness of 0.01 to 1.5  $\mu\text{m}$ , and contains potassium in an amount of 0.3 to 5 wt % in terms of potassium oxide ( $\text{K}_2\text{O}$ ) and, formed on the surface thereof, a first electroconductive layer comprising a tin oxide containing antimony and, formed on the first electroconductive layer, a second electroconductive layer comprising a tin oxide.

(57) 要約: 平均長径が 1 ~ 100  $\mu\text{m}$  であり、平均厚みが 0.01 ~ 1.5  $\mu\text{m}$  であり、かつ酸化カリウム ( $\text{K}_2\text{O}$ ) 換算で 0.3 ~ 5 重量% のカリウムを含む酸化チタンの表面に、アンチモンを含む酸化錫からなる第一の導電層が形成され、さらに第一の導電層の上に酸化錫からなる第二の導電層が形成されていることを特徴とする導電性薄片状化合物。

WO 2004/010439 A1

## 明 細 書

## 導電性薄片状化合物及び導電性組成物

## 5 技術分野

本発明は、導電性薄片状化合物及び導電性組成物に関する。

## 背景技術

従来から、自動車の軽量化ひいては省燃費化のために、バンパーやドアサイドモール、ドアミラー等の各種の外装部品には、ポリオレフィン、ポリアミド、スチレン系樹脂等の各種の合成樹脂が使用されている。最近では、合成樹脂製のドアを装着した乗用車が販売されるまでに至っている。

合成樹脂製の自動車外装部品（以下「樹脂製外装部品」という）は、通常、自動車ボディー本体と同色の塗装が施される。樹脂製外装部品の塗装には、合成樹脂が絶縁体であることに鑑み、その表面にマトリックス樹脂と導電材料とからなる導電性プライマー層を形成した後、その上に静電塗装により塗膜層を形成する方法が一般的である。このような静電塗装法においては、地球温暖化に伴う排出ガス量の削減の要請に応え、更なる省燃費化を図るために、導電性プライマー層及び塗膜層の薄膜化が大きな技術課題の1つとなっている。特に、導電性プライマー層は、均一且つ美しい塗膜層を形成するのに必要な $10^4 \sim 10^8 \Omega$ 程度の表面抵抗値を保ちながら、膜厚 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度まで薄膜化することが望まれている。

導電性プライマー層に含まれる導電性材料としては、例えば、カーボンブラック、黒鉛、金属粉等の粉末状導電材料、炭素繊維、表面にカー

ポンブラック等の炭素質材料が被覆されたチタン酸カリウム繊維や酸化チタン繊維等の繊維状導電材料、ニッケルコートマイカ、金属フレーク等の薄片状導電材料等、多数が知られている（特開昭57-180638号公報、特開昭58-76266号公報、特開昭61-218639号公報、特開平2-120373号公報、特開平2-194071号公報、特開平10-309513号公報、特開2001-98092号公報等）。しかしながら、これら従来の導電性材料を用いて、静電塗装に適した $10^4 \sim 10^8 \Omega$ 程度の表面抵抗値を有する導電性プライマー層を製造すると、その充填量の関係から、導電性プライマー層を薄膜化することは困難である。一方、薄膜化に対応するために、従来の導電性材料の充填量を減らすと、所望の表面抵抗値が得られず、しかも表面抵抗値が不均一になり、塗膜層を形成する際に塗装ムラ等を生じる可能性がある。即ち、従来の導電性材料を含む導電性プライマー層では、導電性材料の形状的な特徴には関係なく、 $10^4 \sim 10^8 \Omega$ 程度の表面抵抗値と $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度の膜厚を両立することは困難である。

一方、基材の表面に、酸化錫と酸化アンチモンとからなる第一の導電性層及び酸化錫からなる第二の導電性層を順次形成してなる薄片状導電性材料は、知られている（特開平10-147891号公報）。また、かかる薄片状導電性材料において、基材としてマイカ、タルク、ガラスフレーク、アルミナフレーク、チタニアフレーク（酸化チタンフレーク）等の薄片状材料を選択し得ることも知られている。しかしながら、これらの薄片状導電性材料はいずれも幾分着色しているため、ベージュや白、水色等の淡色系の塗膜層のプライマー層に添加すると、塗膜層の色彩が損なわれるという欠点を有している。また、従来知られていたこれらの薄片状導電性材料は、いずれも静電塗装に適した $10^4 \sim 10^8 \Omega$ 程度の表面抵抗値と膜厚 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度の薄膜化の両立をなし得るもので

はなかった。

#### 発明の開示

本発明の目的は、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度の薄い厚みでも良好な導電性を付与することができる導電性薄片状化合物及びこれを結合剤に配合した導電性組成物を提供することにある。

本発明の導電性薄片状化合物は、平均長径が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、平均厚みが $0.01 \sim 1.5 \mu\text{m}$ であり、かつ酸化カリウム ( $\text{K}_2\text{O}$ ) 換算で $0.3 \sim 5$ 重量%のカリウムを含む酸化チタンの表面に、アンチモンを含む酸化錫からなる第一の導電層が形成され、さらに第一の導電層の上に酸化錫からなる第二の導電層が形成されていることを特徴としている。

本発明において、平均長径及び平均厚みは、走査型電子顕微鏡 (SEM) または透過型電子顕微鏡 (TEM) により観察し測定することができる。また、平均長径は、レーザー回折式粒度分布測定装置により近似的に測定することができる。本発明の導電性薄片状化合物のように、一般に薄片状、鱗片状、または板状などの形状を有する無機化合物は、方形ないし多角形状の不規則な形状を有しているため、測定する箇所により様々な粒径を有している。本発明における長径は、このような粒径の中でも最も長い径を意味する。

本発明において、第一の導電層は、酸化錫 ( $\text{SnO}_2$ ) 換算で錫成分 $100$ 重量部に対して酸化アンチモン ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) 換算でアンチモン成分 $0.1 \sim 50$ 重量%を含有していることが好ましい。

本発明の導電性薄片状化合物は、層状チタン酸に層間膨潤作用のある塩基性化合物を作用させ、層間を剥離することによって得られる薄片状チタン酸の表面上に、第二錫化合物を用いて第一の導電層を形成し、第一錫化合物を用いて第二の導電層を形成した後、熱処理して得ることが

できるものである。

本発明の導電性組成物は、上記本発明の導電性薄片状化合物を結合剤に配合してなることを特徴としている。

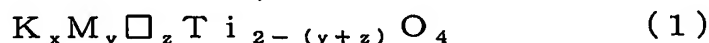
導電性薄片状化合物の配合量は、結合剤 100 重量部に対し、5～50 重量部であることが好ましい。

結合剤としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、無機質結合体、及び含金属有機化合物から選ばれる 1 種または 2 種以上が挙げられる。

#### 発明の詳細な説明

10 本発明の導電性薄片状化合物は、基材として、平均長径が 1～100  $\mu\text{m}$ 、好ましくは 1～10  $\mu\text{m}$  であり、平均厚みが 0.01～1.5  $\mu\text{m}$ 、好ましくは 0.01～1.0  $\mu\text{m}$  であり、かつ酸化カリウム ( $\text{K}_2\text{O}$ ) 換算で 0.3～5 重量%のカリウムを含む薄片状チタン酸（以下特に断らない限り単に「薄片状チタン酸」という）を用いることを特徴とする。

このものは、例えば、一般式



〔式中、Mは 1～3 価の金属を示す。 $\Box$ は Ti の欠陥部位を示す。x は  $0 < x < 1.0$  を満たす正の実数を示す。y 及び z はそれぞれ  $0 < y + z < 1.0$  を満たす 0 または正の実数を示す。〕

で表される層状チタン酸塩 (1) を酸処理して、K 及び／または M イオンの 75～99% を水素イオンまたはヒドロニウムイオンで置換した層状チタン酸を得、この層状チタン酸に層間膨潤作用のある塩基性化合物を作用させ、層間を剥離することにより得ることができる。

25 一般式 (1) における M は、K 以外の価数 1～3 の金属であり、好ましくは Li、Mg、Zn、Cu、Fe、Al、Ga、Mn 及び Ni から

選ばれる少なくとも1種である。

層状チタン酸塩(1)は、例えば、特許第3062497号等の公知文献に開示の方法により製造できる。具体的には、酸化カリウムまたは加熱により酸化物になるカリウム化合物、金属Mの酸化物または加熱により酸化物になる金属Mの化合物及びTiの酸化物または加熱により酸化物になるTi化合物を原料とし、この原料に、アルカリ金属またはアルカリ土類金属のハロゲン化物または硫酸塩から選ばれる1種または2種以上のフラックスを、フラックス/原料の重量比が0.1~2.0となるように混合し、得られる混合物を700~1200℃で加熱焼成すればよい。

層状チタン酸塩(1)の酸処理は、公知の方法に従い、例えば、層状チタン酸塩(1)の水性スラリーに好ましくは攪拌下に酸を添加することにより行われる。層状チタン酸塩(1)の濃度は特に制限されず、層状チタン酸塩(1)の種類等に応じて広い範囲から適宜選択できるが、カリウムイオン及び/またはMイオンの70~99%を効率良く水素イオンまたはヒドロニウムイオンに置換することを考慮すると、通常0.01~10重量%、好ましくは0.1~5重量%とすればよい。酸としては特に制限されず、公知のものをいずれも使用でき、例えば、塩酸、硫酸、硝酸等の鉱酸、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、蔞酸等の有機酸等を挙げられる。この中でも無機酸が好ましく、塩酸が特に好ましい。酸は1種を単独で使用できまたは必要に応じて2種以上を併用できる。酸は通常水溶液の形態で使用される。該水溶液中の酸濃度は特に制限されず、酸の種類等に応じて広い範囲から適宜選択できるが、Kイオン及び/またはMイオンの70~99%を水素イオンまたはヒドロニウムイオンに置換することを考慮すると、通常0.0001~10重量%、好ましくは0.001~0.1重量%とすればよい。酸処理は繰り返し行っても

よい。これにより、層状チタン酸塩（１）において、K及び／またはM  
イオンの70～99%を水素イオンまたはヒドロニウムイオンで置換し  
た層状チタン酸（１a）を得ることができる。

次いで、この層状チタン酸（１a）に、層間膨潤作用のある塩基性化  
5 合物を作用させ、層間を剥離することにより、薄片状チタン酸が得られ  
る。より具体的には、例えば、層状チタン酸（１a）の水性スラリーに、  
層間膨潤作用を有する塩基性化合物を加えて攪拌すればよい。

上記水性スラリーにおける層状チタン酸（１a）の濃度は特に制限さ  
れず、層状チタン酸（１a）や塩基性化合物の種類、反応条件等に応じ  
10 て広い範囲から適宜選択すればよい。

層間膨潤作用のある塩基性化合物としては、例えば、メチルアミン、  
エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミ  
ン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、  
ドデシルアミン等のアルキルアミン及びこれらの塩、エタノールアミン、  
15 ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、イソプロパノールアミン、  
ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2-アミノ  
-2-メチル-1-プロパノール等のアルカノールアミン、水酸化テト  
ラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テト  
ラプロピルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム等の水酸化  
20 4級アンモニウム及びこれらの塩、セチルトリメチルアンモニウム塩、  
ステアリルトリメチルアンモニウム塩、ベンジルトリメチルアンモニウ  
ム塩、ジメチルジステアリルアミン塩、ジメチルステアリルベンジルア  
ンモニウム塩等の4級アンモニウム塩等を挙げられる。塩基性化合物は  
1種を単独で使用できまたは2種以上を併用できる。塩基性化合物の添  
25 加量は、層状チタン酸（１a）の総当量の5～40当量%とするのがよ  
い。これにより、平均厚さ0.01～1.5  $\mu$ mの薄片状チタン酸に剥

離することができる。

塩基性化合物を添加し攪拌する際には、原料の層状チタン酸塩とほぼ同じ粒度分布を有する薄片状チタン酸を得、さらに得られる薄片状チタン酸が微粉碎されるのを防止するために、強い剪断力を加えないことが好ましい。

塩基性化合物を作用させた後、必要に応じて酸処理し、残存する塩基性化合物を除去し酸化カリウム ( $K_2O$ ) 換算で 0.3～5 重量% のカリウムを含むものとすることができる。

このようにして得られる薄片状チタン酸は、数十～数百の層が積層したものであり、平均長径が通常 1～100  $\mu m$ 、好ましくは 1～10  $\mu m$  及び平均厚みが通常 0.01～1.5  $\mu m$ 、好ましくは 0.01～1  $\mu m$  であり、酸化カリウム ( $K_2O$ ) 換算で 0.3～5 重量% のカリウムを含むものである。

ここでカリウム含量が 0.3 重量% を下回ると、薄片状チタン酸が所定の形状を保持することが困難になると共に、樹脂に配合して薄膜化した際に着色を生じることがあるため好ましくない。また、カリウム含量が 5 重量% より多い場合にも、目的とする導電性薄片状化合物において導電性が低下し、所望の導電値が得られない虞があるため好ましくない。

薄片状チタン酸に第一及び第二の導電層を被覆する方法は、例えば、特開平 10-147891 号公報等に記載の方法に従うことができる。

すなわち、例えば、薄片状チタン酸を水に分散させ、アルカリ剤を添加して系内の pH を通常 2～5 に保ちながら第二錫化合物とアンチモン化合物とを添加混合し（第一段階）、次いで第一段階と同様にアルカリ剤を添加して系内の pH を 2～5 に保ちながら第一錫化合物を添加混合し（第二段階）、この混合物から固形物を分取し、乾燥し、加熱することにより、本発明の導電性薄片状化合物を得ることができる。



第一段階において、水分散液中の薄片状チタン酸の濃度は特に制限されず、第一段階の反応が円滑に進行し且つ反応操作が容易な量を適宜選択すればよい。

第一段階で使用される第二錫化合物は4価の錫化合物とするのが好ましく、その具体例としては、例えば、塩化第二錫、硫酸第二錫、硝酸第二錫等を挙げられる。第二錫化合物は1種を単独で使用できまたは必要に応じて2種以上を併用できる。アンチモン化合物は3価のアンチモンの化合物であり、塩化物、硫酸塩、硝酸塩等の種々の形態の化合物でよいが、塩化物（三塩化アンチモン）が一般的に入手し易い。アンチモン化合物は1種を単独で使用できまたは必要に応じて2種以上を併用できる。第二錫化合物及びアンチモン化合物の使用量は特に制限されず、所望の導電性能、用途等に応じて広い範囲から適宜選択できるが、通常、薄片状チタン酸100重量部に対して、これらの合計量（酸化物換算、 $\text{SnO}_2$ 及び $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ）として3重量部以上、好ましくは5～20重量部とすればよい。また、第二錫化合物とアンチモン化合物との使用割合も特に制限されず、得ようとする薄片状導電性化合物の導電性能、用途等の各種条件に応じて広い範囲から適宜選択できるが、それぞれ酸化物換算で、第二錫化合物100重量部に対してアンチモン化合物を通常0.1～50重量部、好ましくは1～30重量部使用すればよい。なお、第二錫化合物及びアンチモン化合物は、それぞれ水溶液の形態で使用するのが好ましい。水溶液中の各化合物の濃度は特に制限されず、反応が円滑に進行する濃度を適宜選択すればよい。両者は混合して使用するのが好ましい。

アルカリ剤としても公知のものをいずれも使用でき、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属の炭酸塩、炭酸アンモニウム、ア

ンモニア水等を挙げられる。アルカリ剤は1種を単独で使用できまたは必要に応じて2種以上を併用できる。アルカリ剤は、水溶液の形態で使用するのが好ましい。アルカリ剤の使用量は、系内のpHが2～5になるように適宜選択すればよい。

- 5 第一段階は、例えば、薄片状チタン酸の水分散液に、攪拌下、アルカリ剤の水溶液を滴下して系内のpHを通常1～5に保ちながら、第二錫化合物とアンチモン化合物とを含む水溶液を滴下することにより行なわれる。本反応は室温下に行うことができるが、50～80℃の加温下に行うのが好ましい。本反応は滴下終了と同時に終了してもよいが、滴下
- 10 終了後0.5～5時間程度攪拌下に放置するのが好ましい。この反応により、系内に第二錫の水酸化物とアンチモンの水酸化物とが生成し、これらが薄片状チタン酸の表面に沈積し、第一の沈積層が形成される。

- 第二段階は、第二錫化合物及びアンチモン化合物に代えて、第一錫化合物を用いる以外は、第一段階と同様に実施できる。例えば、第一段階
- 15 で得られた、第一の沈積層が表面に形成された薄片状チタン酸の水分散液に、攪拌下、アルカリ剤の水溶液を滴下して系内のpHを通常2～5に保ちながら、第一錫化合物を添加することにより行なわれる。

- 第一錫化合物は2価の錫化合物であり、その具体例としては、例えば、塩化第一錫、硫酸第一錫、硝酸第一錫等を挙げられる。第一錫化合物は
- 20 1種を単独で使用できまたは2種以上を併用できる。第一錫化合物の使用量は特に制限されず、

- 得ようとする導電性薄片状化合物の用途、第一の沈積層の沈積量、沈積層中の第二錫水酸化物とアンチモン水酸化物との割合等の各種条件に応じて広い範囲から適宜選択できるが、芯材である薄片状チタン酸100
- 25 重量部に対して通常3重量部以上、好ましくは5～20重量部とすればよい。第一錫化合物は、通常、水溶液の形態で使用する。水溶液中の

第一錫化合物の濃度は特に制限されず、各種反応条件に応じ、反応が円滑に進行する濃度を適宜選択すればよい。

第二段階も、第一段階と同様に室温下で行うこともできるが、50～80℃の加温下に行うのが好ましい。本反応は滴下終了と同時に終了してもよいが、滴下終了後0.5～5時間程度攪拌下に放置するのが好ましい。これにより、系内に第一錫水酸化物が生成し、これが薄片状チタン酸の第一の沈積層の上に沈積する。

第二段階終了後の水分散液から固形物を分取するには、濾過、遠心分離等の公知の分離手段が採用できる。

10 固形物の乾燥は、通常50～200℃、好ましくは90～120℃の温度下に行なわれ、通常1～30時間、好ましくは10～20時間で終了する。

乾燥後の固形物の加熱は、通常200～1000℃、好ましくは300～600℃の温度下に行なわれ、通常30分～5時間、好ましくは15 ～3時間で終了する。この加熱により、芯材であるチタン酸の部分が二酸化チタンに変換され、さらに第一錫水酸化物、第二錫水酸化物及びアンチモン水酸化物は酸化物に変換される。

このようにして得られる本発明の導電性薄片状化合物は、基材である薄片状酸化チタンの表面にアンチモンを含む酸化錫からなる第一層が形成され、さらに第一層の上に酸化錫からなる第二層が形成された導電性物質である。上記の製造例では、第一層及び第二層中に存在する酸化錫を、第一錫酸化物と第二錫酸化物とが混在した形態としており、このようにすることで本発明材料により優れた導電性能を付与することができる。もっとも、第一層、第二層を共に第一錫酸化物としたり、第二錫酸化物とすることも差支えない。第一層の厚さは特に制限はないが、25 5～20nmである。第二層の厚さは通常5～20nmである。

本発明の導電性薄片状化合物の第一の導電層においては、アンチモンは酸化物または酸化錫との固溶体の形態で存在しているものと考えられる。

また、薄片状チタン酸の分散性をさらに良くするため、公知の表面処理及び表面被覆を行ってもよい。また、薄片状チタン酸の懸濁液には、必要に応じて分散安定化剤を添加してもよい。

本発明の導電性組成物は、結合剤と上記導電性薄片状化合物とを含むものであり、各成分の配合割合は特に制限はなく、結合剤の種類、得ようとする組成物の用途等に応じて広い範囲から適宜選択できるが、得られる組成物の導電性、機械的強度、成形加工性、薄膜化のための造膜性等を考慮すると、通常結合剤 100 重量部に対して、導電性薄片状化合物を 5 ～ 200 重量部、好ましくは 10 ～ 50 重量部とすればよい。

結合剤としては特に制限はなく、導電性薄片状化合物を分散可能な公知のマトリックス材料をいずれも使用できるが、その中でも、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、無機質結合体、含金属有機化合物等を好ましく使用できる。結合剤は 1 種を単独で使用でき、または必要に応じて 2 種以上を併用することが出来る。

熱可塑性樹脂の具体例としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブレン、塩素化ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリブタジエン、ポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレン、アクリロニトリルースチレン樹脂（AS 樹脂）、アクリロニトリルブタジエンスチレン樹脂（ABS 樹脂）、メチルメタクリレートブタジエンスチレン樹脂（MBS 樹脂）、メチルメタクリレートアクリロニトリルブタジエンスチレン樹脂（MABS 樹脂）、アクリロニトリルアクリルゴ  
ムースチレン樹脂（AAS 樹脂）、アクリル樹脂、ポリエステル（ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン

- ナフタレート等)、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、変性ポリフェニレンエーテル、脂肪族ポリアミド、芳香族ポリアミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルホン、ポリアリレート、ポリエーテルケトン、ポリエーテルケトンケトン、ポリエーテルニトリル、ポリチオエーテルスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリベンズイミダゾール、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリアセタール、液晶ポリマー等を挙げられる。熱可塑性樹脂は1種を単独で使用できまたは必要に応じて2種以上を混合して用いてもよい。
- 10 熱硬化性樹脂の具体例としては、例えば、ポリウレタン、フェノール樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂（ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、環状脂肪族エポキシ樹脂、グリシジルエステル系エポキシ樹脂、グリシジルアミン系エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂等）等を挙げられる。熱硬化性樹脂は1種を単独で使用できまたは必要に応じて2種以上を混合して用いることができる。
- 15 無機質結合体の具体例としては、例えば、珪酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩等の無機質硬化性物質の1種または2種以上の混合物やこれらの前駆体物質、含水和物質等を、熱、光、電子線、触媒等で硬化して、不溶性、不融性または可塑性の結合剤としたもの等を挙げられる。無機質結合体は1種を単独で使用できまたは必要に応じて2種以上を混合して用いる
- 25 ことができる。

含金属有機化合物の具体例としては、例えば、有機珪素化合物、有機

チタン化合物、有機リン化合物、有機ホウ素化合物等を挙げられる。含金属有機化合物は1種を単独で使用できまたは必要に応じて2種以上を混合して用いることができる。

これらの結合剤の中でも、本発明では、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂  
5 を好ましく使用でき、熱可塑性樹脂を特に好ましく使用できる。

本発明の導電性組成物には、その好ましい特性を損なわない範囲で、  
本発明の導電性薄片状化合物以外の導電性材料、特に薄片状（または板  
状または鱗片状）、繊維状、粒状、バルーン状等の形状を有する導電性  
材料、無機質充填剤、顔料、有機溶剤、酸化防止材、帯電防止剤、離型  
10 剤、潤滑剤、熱安定剤、難燃剤、ドリップ防止剤、紫外線吸収剤、光安  
定剤、遮光剤、金属不活性剤、老化防止剤、可塑剤、衝撃強度改良剤、  
相溶化剤等の1種または2種以上が含まれていてもよい。

本発明の導電性組成物は、結合剤と導電性薄片状化合物の夫々所定量、  
及び必要に応じて他の添加剤の適量を、公知の方法に従って混合及び／  
15 または混練することによって製造できる。例えば、粉末、ビーズ、フレ  
ークまたはペレット状の各成分を、1軸押出機、2軸押出機等の押出機、  
バンバリーミキサー、加圧ニーダー、2本ロール等の混練機を用いて混  
合・混練することにより、本発明導電性材料を製造することができる。  
該組成物をプレス成形、射出成形、押出成形、注型成形等の公知の成形  
20 手段により、フィルム、シートその他の任意の形状の成形品とすること  
ができる。また、用途に応じて、接着剤、塗料、インク、ペースト等の  
各種形態に調製することができる。

本発明の導電性組成物は、マトリックスになる結合剤及びその他の成  
分を用途に応じて適宜選択することにより、樹脂製外装部品の静電塗装  
25 用プライマー用途以外の、導電性が要求される各種用途にも使用できる。

具体的には、例えば、ディスプレイ・パーソナルコンピューター・ワ

- ードプロセッサ・CDプレーヤー・MDプレーヤー・DVDプレーヤー・ヘッドホンステレオ・携帯電話・PHS・PDA（電子手帳等の携帯情報端末）・トランシーバー・ビデオカメラ・デジタルカメラ・カメラ・電子写真複写機・プリンタ・ファクシミリ等の電気電子機器類やパ
- 5 チンコ台等のハウジングまたは塗布用塗料、構造部品（ベルト、各種ロール、回転部材の軸受け、キャリアテープ、キャリアテープ用リール、磁気テープ用リール等）や包装材（袋、トレイ、マガジン、コンテナ等）、IC・LSI等の半導体素子搬送用のシート、フィルム、トレイ、キャリア、ウェハーバスケット、パッケージ等、電子機器部品や精密機器部
- 10 品の搬送用導電性作業台、フラットパッケージ型IC・リードレスチップキャリア型IC・フレキシブルプリント基板等のコネクタや異方導電性フィルム、プリント配線基板の電氣的接続用・ビアホールやスルーホール用・パターン形成用導電性ペースト、インダクタ・コンデンサ・共振器等のセラミックス構造物用導電性ペースト、LCD・エレクトロク
- 15 ロミック・エレクトロルミネッセンス・太陽電池・調光フィルム・光学シャッター等の表示エレクトロニクス部品用帯電防止フィルム、半導体素子や発光ダイオード実装用接着剤、CRT（陰極線管）・LCD（液晶ディスプレイ）・PDP（プラズマディスプレイ）等の表示装置の漏洩電磁波遮断フィルムや塗料、ペースト等、電極・積層セラミックコン
- 20 デンサ・積層インダクタ・圧電体・抵抗体・プリント配線基板等の電子部品用端子電極、フィルム電池・太陽電池・二次電池等の電池用電極または電極用塗料、半導体装置や電子部品製造用治具、画像形成装置用分離爪、電子接点接着用または電磁スクリーニング用導電性転写テープ、デジタイザータブレット、圧力抵抗変換素子、圧力容量変換素子、フラ
- 25 ットケーブル、ガスケット・クリーンルーム・食品衛生ルーム・病院測定ルーム等の床材、壁材、天井材、燃料タンク、弱電用ギア、プーリ、

ヘアブラシ、有機溶剤用ホース、溶接接点用塗料、磁気テープ、電力用絶縁ケーブル・直流用ケーブル・ケーブルのシールドラミネート用コンパウンドまたは接着剤、PTC素子、導電紙、導電不織布、帯電防止性手袋等を挙げられる。また、熱伝導性、放熱性のコンパウンド、塗料、

5   ペースト、接着剤、シートとしても使用できる。また、本発明の導電性組成物を紡糸して得られる繊維からなる織物を、例えば、カーペット、マット、乗用車等の輸送機器類、家具用のシートや内装生地、導電性衣料、各種フィルター、紙おむつや生理用品等のサニタリー製品を製造する際に使用されるドライヤーベルト、抄紙機のドライヤーキャンバス等

10   としても使用できる。

本発明の導電性薄片状化合物は、任意な厚さに調整することができ、特定の形状及び酸化カリウム含有量を有する基材に特定の導電化処理を施したものであるため、優れた導電性能を有し、特に樹脂に配合して樹脂製外装部品の静電塗装用プライマー層を形成するための材料として用

15   いる場合には、プライマー層の膜厚を $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度に薄膜化できると共に、静電塗装に適した $10^4 \sim 10^8 \Omega$ 程度の表面抵抗値をプライマー層に付与でき、しかも表面抵抗値のバラツキがないという、従来の導電性材料にはない好ましい特性を有している。

さらに、本発明の導電性薄片状化合物は、基材がチタン酸であるため

20   高い白色度と隠蔽性を有している。これを樹脂に配合して塗膜化した場合、導電性薄膜となるばかりでなく、極めて高い隠蔽性を保持した塗膜を作製できる。通常静電塗装用プライマーとして使用される場合には、鮮明な色を要求される用途での使用が殆どである。しかし、このとき塗装される樹脂基材は黒色に着色しているものが多くプライマー層でこの

25   黒色を隠蔽する要求がある。そのため、チタン酸の白度と隠蔽性を有した本材料は有用である。また、プライマー層を白色化させることで白、



赤、青、黄色のような鮮明な色はもちろんのこと、ベージュ、水色、ピンク色等の淡色を静電塗装する際にも有用である。また当然のことながら黒、シルバーのような濃色系の静電塗装にも使用は可能である。

- 本発明の導電性薄片状化合物を含む本発明導電性組成物は、その表面
- 5 抵抗値が通常  $10^{-2} \sim 10^{10} \Omega$  という非常に低い範囲にあり、優れた導電性を示す。特に、マトリックスが樹脂である本発明組成物は、その造膜性に影響を及ぼすことなく、表面抵抗値を任意に調整することができるので、これを用いれば、 $10^4 \sim 10^8 \Omega$  程度の表面抵抗値を有し、膜厚が  $1 \sim 10 \mu\text{m}$  程度の薄膜を容易に製造することができる。
- 10 さらに本発明導電性組成物は、成形収縮率が低いため寸法精度が良好で、優れた機械的強度を示すという利点をも有している。

#### 好ましい実施例の説明

以下に合成例、実施例及び比較例を挙げ、本発明を具体的に説明する。

##### 15 (合成例 1)

- 炭酸カリウム 27.64 g、炭酸リチウム 4.91 g、二酸化チタン 69.23 g、塩化カリウム 74.56 g を乾式で粉碎混合した原料を、 $1100^\circ\text{C}$  にて 4 時間焼成した。焼成後の試料を 10 kg の純水に浸して 20 時間攪拌後に分離、水洗したものを  $110^\circ\text{C}$  で乾燥した。得られ
- 20 た白色粉末は層状チタン酸塩  $\text{K}_{0.80}\text{Li}_{0.266}\text{Ti}_{1.733}\text{O}_4$  であり、平均長径  $44 \mu\text{m}$ 、平均厚み  $3 \mu\text{m}$  であった。

- この  $\text{K}_{0.80}\text{Li}_{0.266}\text{Ti}_{1.733}\text{O}_4$  65 g を 3.5% 塩酸 5 kg に分散攪拌し、K イオンと Li イオンを水素イオンまたはヒドロニウムイオンに交換した層状チタン酸を得た。分離、水洗して得られた層状
- 25 チタン酸の  $\text{K}_2\text{O}$  残存量は 2.0 重量% であった。K イオンの交換率は 92% であり、Li イオンの交換率は 99% 以上であった。K イオンと

Li イオンを合わせた交換率は 94% であった。この層状チタン酸を 5 kg の水に分散し、1 重量% n-プロピルアミン水溶液 250 g (11 当量%) を攪拌しながら添加した。30 分程度攪拌したところで、3.5% 塩酸を加えて pH 2.0 に合わせた。1 時間攪拌した後、吸引濾過で分離した。含水ケーキを水に分散して水洗、分離する操作を 3 回行い十分に洗浄した。110℃ で 15 時間乾燥した。乾燥体をミキサーにて解砕して薄片状チタン酸を得た。この粉体のカリウム含量は酸化カリウム ( $K_2O$ ) 換算で 1.1 重量% であり、平均長径は 30  $\mu m$ 、平均厚みは 0.3  $\mu m$  であった。

10 (合成例 2)

炭酸カリウム 27.64 g、炭酸リチウム 4.91 g、二酸化チタン 69.23 g、塩化カリウム 74.56 g を乾式で粉碎混合した原料を、950℃ にて 4 時間焼成した。焼成後の試料を 10 kg の純水に浸して 20 時間攪拌後に分離、水洗したものを用いて 110℃ で乾燥した。得られた白色粉末は層状チタン酸塩  $K_{0.80}Li_{0.266}Ti_{1.733}O_4$  であり、平均長径 9  $\mu m$ 、平均厚み 1  $\mu m$  であった。

この  $K_{0.80}Li_{0.266}Ti_{1.733}O_4$  13 g を 1.75% 塩酸 200 kg に分散攪拌し、K イオンと Li イオンを水素イオンまたはヒドロニウムイオンに交換した層状チタン酸を得た。水洗して得られた層状チタン酸の  $K_2O$  残存量は 6.0% であった。K イオンの交換率は 76% であり、Li イオンの交換率は 99% 以上であった。K イオンと Li イオンを合わせた交換率は 82% であった。この層状チタン酸を 600 g の水に分散し、0.6% 3-メトキシプロピルアミン水溶液 250 g (22 当量%) を攪拌しながら添加した。1 時間程度攪拌したところで、3.5% 塩酸 100 g を加えて、60℃ で攪拌した後、吸引濾過で分離した。含水ケーキを水に分散して水洗、分離する操作を 3 回行い十分に

洗浄した。110℃で15時間以上乾燥後、乾燥体をミキサーにて解砕して薄片状チタン酸の粉体を得た。この粉体の $K_2O$ 残存量は2.1%であり、平均長径は6.2  $\mu m$ 、平均厚みは0.04  $\mu m$ であった。

(合成例3)

- 5 炭酸カリウム27.64 g、炭酸リチウム4.91 g、二酸化チタン69.23 gを乾式で粉碎混合した原料を、850℃にて4時間焼成した。得られた層状チタン酸塩は $K_{0.80}Li_{0.266}Ti_{1.733}O_4$ であり、粉碎後の平均長径5  $\mu m$ 、平均厚み2  $\mu m$ であった。この $K_{0.80}Li_{0.266}Ti_{1.733}O_4$  65 gを3.5%塩酸5 kgに分散攪拌し、  
10 その後濾過した。さらに、2%塩酸5 kgでブフナーロート上で洗浄し、KイオンとLiイオンを水素イオンまたはヒドロニウムイオンに交換した層状チタン酸を得た。水洗して得られた層状チタン酸の $K_2O$ 残存量は0.14%であった。KイオンとLiイオンを合わせた交換率は99.6%であった。この層状チタン酸を5 kgの水に分散し、1%n-プロ  
15 ピルアミン水溶液250 g (11当量%)を攪拌しながら添加した。30分程度攪拌したところで、3.5%塩酸を加えてpH 2.0に合わせた。1時間攪拌した後、吸引濾過で分離した。含水ケーキを水に分散して水洗、分離する操作を3回行い十分に洗浄した。110℃で1.5時間乾燥した。乾燥体をミキサーにて解砕して薄片状チタン酸の粉体を得た。  
20 この粉体は厚み0.1  $\mu m$ 以下の非常に薄いチタン酸が重なり合って初期の粒度より大きめの板状となった。平均長径は10  $\mu m$ 、平均厚みは0.5  $\mu m$ であった。

(合成例4)

- 炭酸カリウム27.64 g、炭酸リチウム4.91 g、二酸化チタン  
25 69.23 g、塩化カリウム74.56 gを乾式で粉碎混合した原料を、白金るつぼを内容器として2重るつぼで充填し1200℃まで昇温させ

た後、 $4^{\circ}\text{C}/\text{h r}$ で $600^{\circ}\text{C}$ まで降温させ、その後炉より取り出した。焼成後の試料を $10\text{ kg}$ の純水に浸して $20$ 時間攪拌後に分離、水洗したものを $110^{\circ}\text{C}$ で乾燥した。得られた白色粉末は層状チタン酸塩 $\text{K}_{0.80}\text{Li}_{0.266}\text{Ti}_{1.733}\text{O}_4$ であり、平均長径 $80\text{ }\mu\text{m}$ 、平均厚み $5\text{ }\mu\text{m}$ であった。

この $\text{K}_{0.80}\text{Li}_{0.266}\text{Ti}_{1.733}\text{O}_4$   $13\text{ g}$ を $1.75\%$ 塩酸 $200\text{ g}$ に分散攪拌し、 $\text{K}$ イオンと $\text{Li}$ イオンを水素イオンまたはヒドロニウムイオンに交換した層状チタン酸を得た。水洗して得られた層状チタン酸の $\text{K}_2\text{O}$ 残存量は $6.0\%$ であった。 $\text{K}$ イオンの交換率は $76\%$ であり、 $\text{Li}$ イオンの交換率は $99\%$ 以上であった。 $\text{K}$ イオンと $\text{Li}$ イオンを合わせた交換率は $82\%$ であった。この層状チタン酸を $600\text{ g}$ の水に分散し、 $0.6\%$  3-メトキシプロピルアミン水溶液 $250\text{ g}$  ( $22$ 当量%)を攪拌しながら添加した。1時間程度攪拌したところで、 $3.5\%$ 塩酸を加えて $60^{\circ}\text{C}$ で攪拌した後、吸引濾過で分離した。含水  
10 ケーキを水に分散して水洗、分離する操作を3回行い十分に洗浄した。  
110 $^{\circ}\text{C}$ で15時間以上乾燥後、乾燥体をミキサーにて解砕して薄片状チタン酸の粉体を得た。この粉体の $\text{K}_2\text{O}$ 残存量は $4.5\%$ であり、平均長径は $80\text{ }\mu\text{m}$ 、平均厚みは $0.7\text{ }\mu\text{m}$ であった。

(合成例5)

20 炭酸カリウム $28.3\text{ g}$ 、水酸化マグネシウム $11.7\text{ g}$ 、二酸化チタン $64\text{ g}$ 、及び塩化カリウム $75\text{ g}$ を乾式で粉碎混合した原料を、 $1150^{\circ}\text{C}$ にて10時間焼成して作製した。焼成後の試料を $10\text{ kg}$ の純水に浸して20時間乾燥後に分離、水洗したものを $110^{\circ}\text{C}$ で乾燥した。得られた白色粉末は平均長径 $5\text{ }\mu\text{m}$ 、平均厚み $1\text{ }\mu\text{m}$ であった。

25 この $\text{K}_{0.80}\text{Mg}_{0.40}\text{Ti}_{1.60}\text{O}_4$   $65\text{ g}$ を $3.5\%$ 塩酸 $5\text{ kg}$ に分散攪拌し、 $\text{K}$ イオンと $\text{Mg}$ イオンを水素イオンまたはヒドロニウムイ

オンに交換する操作を3回行った。分離、水洗して得られた層状チタン酸の $K_2O$ 残存量は0.5%、 $MgO$ 残存量は1.0%であった。Kイオンの交換率は98%であり、 $Mg$ イオンの交換率は92%であった。Kイオンと $Mg$ イオンを合わせた交換率は96%であった。この層状チタン酸を5kgの水に分散し、1%n-プロピルアミン水溶液500g (23当量%)を攪拌しながら添加した。30分程度攪拌したところで、3.5%塩酸を加えてpH2.0に合わせた。1時間攪拌した後、分離した。水に分散して水洗、分離する操作を3回行い十分に洗浄した。110℃で15時間乾燥した。乾燥体をミキサーにて解砕して薄片状チタン酸の粉体を得た。この粉体の $K_2O$ 残存量は0.5%であり、平均長径は5 $\mu m$ 、平均厚みは0.3 $\mu m$ であった。

(合成例6)

炭酸カリウム28.3g、水酸化マグネシウム11.7g、二酸化チタン64g、及び塩化カリウム75gを乾式で粉碎混合した原料を、1100℃にて3時間焼成して作製した。焼成後の試料を10kgの純水に浸して20時間乾燥後に分離、水洗したものを110℃で乾燥した。得られた白色粉末は平均長径23 $\mu m$ 、平均厚み3 $\mu m$ であった。

この $K_{0.80}Mg_{0.40}Ti_{1.60}O_4$  65gを3.5%塩酸5kgに分散攪拌し、Kイオンと $Mg$ イオンを水素イオンまたはヒドロニウムイオンに交換する操作を3回行った。分離、水洗して得られた層状チタン酸の $K_2O$ 残存量は1.2%、 $MgO$ 残存量は1.0%であった。Kイオンの交換率は95%であり、 $Mg$ イオンの交換率は92%であった。Kイオンと $Mg$ イオンを合わせた交換率は93%であった。この層状チタン酸を5kgの水に分散し、1%n-プロピルアミン水溶液500g (23当量%)を攪拌しながら添加した。30分程度攪拌したところで、3.5%塩酸を加えてpH2.0に合わせた。1時間攪拌した後、分離

した。水に分散して水洗、分離する操作を3回行い十分に洗浄した。110℃で15時間乾燥し、ミキサーにて解砕して薄片状チタン酸の粉体を得た。この粉体の $K_2O$ 残存量は1.0%であり、平均長径は20 $\mu m$ 、平均厚みは0.5 $\mu m$ であった。

- 5 合成例1～6における層状チタン酸塩の組成式、平均長径及び平均厚み並びに薄片状チタン酸の平均長径、平均厚み、及び酸化カリウム( $K_2O$ )換算のカリウム含有量を表1に示す。

表 1

		合成例2	合成例3	合成例1	合成例4	合成例5	合成例6
層状チタン酸塩	組成式	$K_{0.80}Li_{0.266}Ti_{1.733}O_4$				$K_{0.80}Mg_{0.40}Ti_{1.60}O_4$	
	平均長径( $\mu m$ )	9	5	44	80	5	23
	平均厚み( $\mu m$ )	1	2	3	5	1	3
薄片状チタン酸	平均長径( $\mu m$ )	6.2	10	30	80	5	20
	平均厚み( $\mu m$ )	0.04	0.5	0.3	0.7	0.3	0.5
	カリウム含有量(%)	2.1	3.6	1.1	4.5	0.5	1

10

(実施例1～6)

- 合成例1～6で得られた薄片状チタン酸250gを水2500ml中に分散させ、水温を70℃に保ちながら、攪拌機にて10分間攪拌してスラリー化した。次に、このスラリー中に塩化第二錫の水溶液( $Sn$ 換算23重量%)130gと、三塩化アンチモン12.8gとを12重量%の塩酸66.6gに溶解させた混合溶液を約1時間かけて滴下し、それと同時に15重量%の水酸化ナトリウム水溶液を別個に滴下させ、全体の反応液のpHを1～4の範囲に保った。第1段階の滴下反応が終了した後、そのままのpH及び液温を保ちながら30分間攪拌した。

- 20 次に、塩化第一錫の水溶液( $Sn$ 換算23重量%)130gと、12重量%の塩酸100gの混合溶液を約1時間かけて滴下し、第1段階と

- 同様に、同時に 15 重量%の水酸化ナトリウム水溶液を別個に滴下して、pH を 2 ～ 5 の範囲に保った。第 2 段階の滴下反応が終了した後、そのままの pH 及び液温を保ちながら 30 分間攪拌した。その後、室温まで放冷した後、反応生成物を濾過、水洗、脱水し、乾燥した。得られた乾燥品を酸化性雰囲気中である大気中で表 2 に示す温度及び時間熱処理して本発明の薄片状導電性化合物を得た。

- なお、実施例 1 ～ 6 における薄片状導電性化合物の平均長径、平均厚み、及び酸化カリウム ( $K_2O$ ) 換算のカリウム含有量は、それぞれの原料である合成例 1 ～ 6 における薄片状チタン酸と同じ値であった。
- 10 実施例 1 ～ 6 における塩化第二錫及び三塩化アンチモン添加時の pH、塩化第一錫添加時の pH、及び熱処理の温度及び時間を表 2 に示す。

表 2

	実施例 2	実施例 3	実施例 1	実施例 4	実施例 5	実施例 6
塩化第二錫、三塩化アンチモン添加時の pH	3.1	2.8	1.6	2.0	3.8	1.2
塩化第一錫添加時の pH	4.8	3.5	2.8	3.0	3.8	2.1
熱処理温度 (°C)	375	425	400	450	475	500
熱処理時間 (hr)	2.0	0.5	1.0	1.5	2.0	1.0

- 15 これらの薄片状導電性化合物は、芯材である酸化チタンの表面に、酸化錫と酸化アンチモンとからなる第一の導電層及び酸化錫からなる第二の導電層が順次形成された導電性材料であることが、TEM (透過型電子顕微鏡) 観察から確認された。また、第一の導電層の平均厚みは 10 nm、第二の導電層の平均厚みは 8 nm であった。また、第一の導電層
- 20 において、酸化錫換算 100 重量部に対して、酸化アンチモン換算で 21.0 重量部のアンチモンが含有されていた。

(比較例 1)

合成例 1 の薄片状チタン酸に代えて、粒子状酸化チタン（商品名：J R、テイカ（株）製、平均粒径  $0.27 \mu\text{m}$ ）を使用する以外は、実施例 1 と同様に操作し、粒子状導電性化合物を製造した。

（比較例 2）

- 5 合成例 1 の薄片状チタン酸に代えて、合成例 1 で得られる生成物の中間体である、層状チタン酸をアミンで薄片化する前の段階で取出し、乾燥後  $500^\circ\text{C}$  で 1 時間焼成し、得られた薄片状酸化チタン（平均長径  $30 \mu\text{m}$ 、平均厚み  $2 \mu\text{m}$ 、カリウム含量  $1.9$  重量%（酸化カリウム（ $\text{K}_2\text{O}$ ）換算））を使用する以外は、実施例 1 と同様に操作し、薄片状導電性化合物を製造した。

（比較例 3）

- 合成例 1 の薄片状チタン酸に代えて、酸化チタン繊維（商品名：F T L-200、石原産業（株）製、平均繊維径  $0.2 \mu\text{m}$ 、平均繊維長さ  $3 \mu\text{m}$ ）を使用する以外は、実施例 1 と同様に操作し、繊維状導電性化合物を製造した。

（比較例 4）

- 炭酸カリウム  $27.64 \text{ g}$ 、炭酸リチウム  $4.91 \text{ g}$ 、二酸化チタン  $69.23 \text{ g}$ 、塩化カリウム  $74.56 \text{ g}$  を乾式で粉碎混合した原料を、 $1100^\circ\text{C}$  にて 4 時間焼成した。焼成後の試料を  $10 \text{ kg}$  の純水に浸して 20 時間攪拌後に分離、水洗したものを  $110^\circ\text{C}$  で乾燥した。得られた白色粉末は層状チタン酸塩  $\text{K}_{0.80}\text{Li}_{0.266}\text{Ti}_{1.733}\text{O}_4$  であり、平均長径  $44 \mu\text{m}$ 、平均厚み  $3 \mu\text{m}$  であった。

- この  $\text{K}_{0.80}\text{Li}_{0.266}\text{Ti}_{1.733}\text{O}_4$   $65 \text{ g}$  を  $3.5\%$  塩酸  $5 \text{ kg}$  に分散攪拌し、K イオンと Li イオンを水素イオンまたはヒドロニウムイオンに交換した層状チタン酸を得た。分離、水洗して得られた層状チタン酸の  $\text{K}_2\text{O}$  残存量は  $2.0$  重量% であった。K イオンの交換率は



92%であり、Liイオンの交換率は99%以上であった。KイオンとLiイオンを合わせた交換率は94%であった。この層状チタン酸を5kgの水に分散し、1重量% n-プロピルアミン水溶液250g (11当量%) を攪拌しながら添加した。30分程度攪拌したところで、3.5%塩酸を加えてpH2.0に合わせた。1時間攪拌した後、吸引濾過で分離した。含水ケーキを1N塩酸中に分散させ、70℃に加熱して5時間攪拌した。このものを水に分散して水洗、分離する操作を3回行い十分に洗浄した。110℃で15時間乾燥した。乾燥体をミキサーにて解砕して薄片状チタン酸を得た。この粉体のカリウム含量は酸化カリウム(K<sub>2</sub>O)換算で0.2重量%であり、平均長径は0.8μm、平均厚みは0.2μmであった。

上記実施例1～6及び比較例1～4で得られた導電性化合物について、次の方法に従って、体積抵抗率(Ω・cm)、平均長径(μm)、平均厚み(μm)及び導電性組成物の表面抵抗値(Ω)を求めた。結果を表1に示す。

(1) 体積抵抗率(Ω・cm)

ポリアセタール製円筒状容器(外径28mm、内径10mm、長さ30mm)に粉末試料0.5gを入れ、電極を兼ねた、前記円筒状容器の内径と同じ直径の銅製の棒を前記円筒容器の両側から挿入して、先に入れた試料粉末を挟み込み100kg/cm<sup>2</sup>の圧力で圧縮し、電極(銅製の棒)間の電流値及び電圧値を測定し、抵抗値R(Ω)を求めた。さらに、次の式に従い、測定時の試料の厚みと電極面積から体積抵抗率ρ(Ω・cm)を求めた。

体積抵抗率ρ = 抵抗値(Ω) × [電極面積(cm<sup>2</sup>) / 試料厚み(cm)]

(2) 平均長径(μm)及び平均厚み(μm)

平均長径はレーザー回折式粒度分布測定装置にて測定し、平均厚みは走査型電子顕微鏡（SEM）によって1000～10000倍で観察するか、または透過型電子顕微鏡（TEM）によって10000倍～1000000倍で観察し、スケールから実測計算して求めた。

- 5      また、次の様にして、本発明の導電性樹脂組成物及び比較用樹脂組成物を製造した。塗料用アクリルバインダー（商品名：アクローゼスーパーFSクリアー、固形分40%、大日本塗料（株）製）に、その固形分に対して30重量%の比率で実施例1～6の薄片状導電性化合物を配合し、攪拌及び混合して本発明の導電性組成物を製造した。

- 10      実施例1～6の導電性化合物に代えて、比較例1～4の導電性化合物を使用する以外は、上記と同様にして、比較用組成物を製造した。

上記で得られた本発明及び比較用導電性組成物を、膜厚50  $\mu\text{m}$ のPETフィルム上に乾燥膜厚が5  $\mu\text{m}$ になるように塗布、乾燥した。このようにして形成された塗膜について、測定機器（商品名：ハイレスター

- 15      IP、高抵抗値 $10^4 \sim 10^{12} \Omega$ 用及び商品名：ローレスタGP、低抵抗値 $10^{-5} \sim 10^7 \Omega$ 用、いずれも三菱化学（株）製）を用いて表面抵抗値（ $\Omega$ ）を測定した。結果を表3に示す。

さらに、次の様にして、本発明の導電性樹脂組成物及び比較用樹脂組成物を製造した。6,6-ナイロン（商品名：ザイテル、デュポン社製）

- 20      に、30重量%の比率で実施例1～6の薄片状導電性化合物を配合し、混練して本発明の導電性組成物のペレットを製造した。

実施例1～6の導電性化合物に代えて、比較例1～4の導電性化合物を使用する以外は、上記と同様にして、比較用組成物のペレットを製造した。

- 25      上記で得られた本発明及び比較用組成物のペレットを用い、DIN-16901法に準拠して、成形後24時間経過の成形品の寸法（Mf）、

金型寸法 ( $M_w$ ) を測定し、その成形収縮率 (%) を次の式から算出した。結果を表 3 に示す。

$$\text{成形収縮率 (\%)} = (M_w - M_f) / M_w \times 100$$

ただし、成形時の異方性を考慮して、樹脂成形時の流れ方向とその垂直方向の各々の値の差を除した値を記載した。

表 3

	実施例2	実施例3	実施例1	実施例4	実施例5	実施例6
形状	薄片状	薄片状	薄片状	薄片状	薄片状	薄片状
平均長径 ( $\mu\text{m}$ )	6.2	10	30	80	5	20
平均厚み ( $\mu\text{m}$ )	0.04	0.5	0.3	0.7	0.3	0.5
体積抵抗率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$8 \times 10^2$	$1 \times 10^2$	$8 \times 10^1$	$9 \times 10^1$	$7 \times 10^1$	$6 \times 10^1$
表面抵抗値 ( $\Omega$ )	$7 \times 10^6$	$8 \times 10^6$	$5 \times 10^6$	$6 \times 10^6$	$9 \times 10^6$	$7 \times 10^6$
成形収縮率 (%)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4		
形状	粒子状	薄片状	薄片状	薄片状		
平均長径 ( $\mu\text{m}$ )	0.3	30	30	0.8		
平均厚み ( $\mu\text{m}$ )	0.3	2	0.3	0.2		
体積抵抗率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$1 \times 10^2$	$2 \times 10^2$	$2 \times 10^2$	$5 \times 10^3$		
表面抵抗値 ( $\Omega$ )	$10^{12}$ 以上	$6 \times 10^9$	$2 \times 10^{10}$	$10^{13}$ 以上		
成形収縮率 (%)	0.2	0.2	1.0	0.2		

表 3 から、本発明の薄片状導電性化合物を含む場合には、 $5 \mu\text{m}$  という非常に薄い膜を形成しても、優れた表面抵抗値が発現することが明らかである。それに対し、比較例 1 ～ 4 の導電性化合物からなる膜厚  $5 \mu\text{m}$  の薄膜では、良好な表面抵抗値は発現せず、薄膜化が不可能であることが明白である。

## 請 求 の 範 囲

1. 平均長径が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、平均厚みが $0.01 \sim 1.5 \mu\text{m}$ であり、かつ酸化カリウム ( $\text{K}_2\text{O}$ ) 換算で $0.3 \sim 5$ 重量%の  
5 カリウムを含む酸化チタンの表面に、アンチモンを含む酸化錫からなる第一の導電層が形成され、さらに第一の導電層の上に酸化錫からなる第二の導電層が形成されていることを特徴とする導電性薄片状化合物。
2. 第一の導電層が、酸化錫 ( $\text{SnO}_2$ ) 換算で錫成分 $100$ 重量部に対して酸化アンチモン ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) 換算でアンチモン成分 $0.1$   
10  $\sim 50$ 重量部を含有する請求項1に記載の導電性薄片状化合物。
3. 層状チタン酸に層間膨潤作用のある塩基性化合物を作用させ、層間を剥離することによって得られる薄片状チタン酸の表面に、第二錫化合物を用いて前記第一の導電層を形成し、第一錫化合物を用いて前記第二の導電層を形成した後、熱処理して得られることを特徴とする請求  
15 項1または2に記載の導電性薄片状化合物。
4. 結合剤に請求項1～3のいずれか1項に記載の導電性薄片状化合物を配合してなる導電性組成物。
5. 結合剤 $100$ 重量部に、請求項1～3のいずれか1項に記載の導電性薄片状化合物 $5 \sim 50$ 重量部を配合してなる請求項4に記載の導  
20 電性組成物。
6. 結合剤が熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、無機質結合体及び含金属有機化合物から選ばれる1種または2種以上である請求項4または5に記載の導電性組成物。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09010

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01B1/00, 5/00, C23C28/04, C08L101/00, C08K9/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01B1/00, 5/00, C23C28/04, C08L101/00, C08K9/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-147891 A (Otsuka Chemical Co., Ltd.), 02 June, 1998 (02.06.98), (Family: none)	1-6
A	JP 10-147892 A (Otsuka Chemical Co., Ltd.), 02 June, 1998 (02.06.98), (Family: none)	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
24 October, 2003 (24.10.03)

Date of mailing of the international search report  
11 November, 2003 (11.11.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01B 1/00, 5/00, C23C 28/04,  
C08L 101/00, C08K 9/02

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01B 1/00, 5/00, C23C 28/04,  
C08L 101/00, C08K 9/02

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
日本国実用新案登録公報 1996-2003年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 10-147891 A(大塚化学株式会社), 1998. 06. 02 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 10-147892 A(大塚化学株式会社), 1998. 06. 02 (ファミリーなし)	1-6

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

24. 10. 03

## 国際調査報告の発送日

11.11.03

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
長者義久



4X 8015

電話番号 03-3581-1101 内線 3435